

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-219497

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	27/108		H 0 1 L 27/10	6 5 1
	21/8242		C 2 3 C	16/40
C 2 3 C	16/40		H 0 1 L	21/316
H 0 1 L	21/316			X
				P
			27/04	C
審査請求	未請求	請求項の数 1 6	O L	(全 1 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-25245

(22) 出願日 平成8年(1996)2月13日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 川原 孝昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 山向 幹雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 蒔田 哲郎

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外3名)

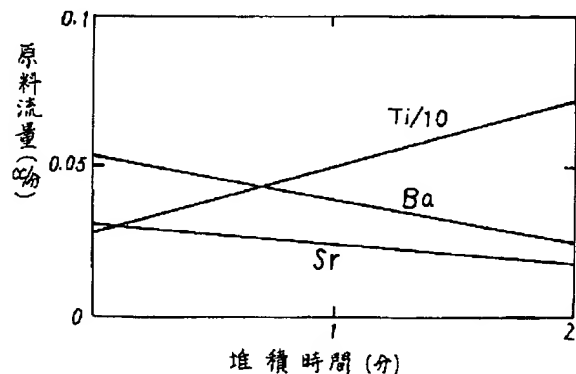
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高誘電率薄膜構造、高誘電率薄膜形成方法および高誘電率薄膜形成装置

## (57) 【要約】

【課題】 半導体メモリのキャパシタの誘電体薄膜として誘電率が高く且つ漏れ電流の少ない特性をもつ (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 膜を得ること。

【解決手段】 Ba, Sr, Ti の DPM (ジピバロイルメタナート) 化合物を THF (テトラヒドロフラン) に溶解させた Ba (DPM)<sub>2</sub>/THF, Sr (DPM)<sub>2</sub>/THF, TiO (DPM)<sub>2</sub>/THF 溶液を原料溶液とし、Ba 原料流量および Sr 原料流量の和に対する Ti 原料流量の相対的割合を成膜中に増加させつつ CVD 法により (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 膜を形成する。膜形成を多段階に行い、各段階において膜堆積後にアニール処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのジピバロイルメタンDPM化合物、SrのジピバロイルメタンDPM化合物、TiのジピバロイルメタンDPM化合物を夫々有機溶剤に溶かした溶液を用いてCVDによりチタン酸バリウムストロンチウム(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜を形成する方法において、Ba原料流量およびSr原料流量の和に対するTi原料流量の相対的割合を成膜中に増加させることを特徴とする高誘電率薄膜形成方法。

【請求項2】 チタン酸バリウムストロンチウム(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜の形成が、後の段階の成膜がBa原料流量およびSr原料流量に対するTi原料流量の相対的割合を前の段階よりも高くして行なわれる2段階を含む多段階で行なわれることを特徴とする請求項1に記載の高誘電率薄膜形成方法。

【請求項3】 各段階の後にアニール処理を行うことを特徴とする請求項2に記載の高誘電率薄膜形成方法。

【請求項4】 チタン酸バリウムストロンチウム(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜の形成を2段階に行い、第2段階で形成した膜を610〜640℃でアニール処理することを特徴とする請求項3に記載の高誘電率薄膜形成方法。

【請求項5】 Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのジピバロイルメタンDPM化合物、SrのジピバロイルメタンDPM化合物、TiのジピバロイルメタンDPM化合物を夫々有機溶剤に溶かした溶液を用いてCVDにより薄膜を形成する方法において、チタン酸ストロンチウムSrTiO<sub>3</sub>膜とチタン酸バリウムBaTiO<sub>3</sub>膜の成膜を交互に繰り返すことを特徴とする高誘電率薄膜形成方法。

【請求項6】 Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのジピバロイルメタンDPM化合物、SrのジピバロイルメタンDPM化合物、TiのジピバロイルメタンDPM化合物を夫々テトラヒドロフランTHFに溶かした原料溶液を窒素ガスとともに供給してCVDによりチタン酸バリウムストロンチウム(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜を形成する方法において、窒素ガスの流れにテトラヒドロフランTHFを加えた後にBa原料溶液、Sr原料溶液、Ti原料溶液を加えて気液混合状態として供給することを特徴とする高誘電率薄膜形成方法。

【請求項7】 2種類以上の有機金属化合物を原料としてCVDにより金属酸化物の高誘電率薄膜を基板上に形成する方法において、前記有機金属化合物の少なくとも1種がその分解による金属酸化物の堆積が基板の表面温度に依存するものであり、金属酸化物薄膜の堆積中に基板表面温度を変化させることにより堆積膜中の金属元素の組成比を膜厚方向に変化させることを特徴とする高誘電率薄膜形成方法。

【請求項8】 有機金属化合物がBaのジピバロイルメ

タンDPM化合物、SrのジピバロイルメタンDPM化合物、TiのジピバロイルメタンDPM化合物であり、TiのジピバロイルメタンDPM化合物の分解による金属酸化物の堆積が基板の表面温度に依存するものであることを特徴とする請求項7に記載の高誘電率薄膜形成方法。

【請求項9】 異なる材質で被覆された基板上にCVDによりチタン酸バリウムストロンチウム(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>薄膜を形成する方法であって以下の(1)〜

(3)のステップを含む高誘電率薄膜形成方法。

(1) Ba原料流量およびSr原料流量を一定値に保ちつつ

- a 基板表面を被覆する物質の種類と被覆率
- b 被覆物の厚さ
- c 基板の厚さ
- d 基板を加熱するヒーターの設定温度
- e Ti原料流量

をパラメータとして変化させて基板上に薄膜を堆積しその金属元素の組成比を測定する第1のステップ

(2) 実際の薄膜形成に先立って、上記(1)のa〜cの値を測定し、dの値を決定し、金属元素の組成比の目標値を定め、これらに基づき上記目標値に対して必要なTi原料流量を求める第2のステップ

(3) 第2のステップで求めたTi原料流量および第1のステップで定めたBa原料流量とSr原料流量で薄膜を形成する第3のステップ

【請求項10】 CVDにより基板上に薄膜の形成が行なわれる反応室と、この反応室に原料ガスを供給する原料ガス供給管と、前記反応室に酸素ガスを供給する酸素ガス供給管と、この酸素ガス供給管内に設けられ前記基板の表面温度を検出する赤外線センサを備えた高誘電率薄膜形成装置。

【請求項11】 半導体基板上に設けられ表面の一部に溝部を有する層間絶縁膜と、この層間絶縁膜を貫通する孔に設けられた導電性のプラグと、このプラグ上および前記層間絶縁膜上に設けられた下部電極と、この下部電極上および前記層間絶縁膜の溝部に形成された高誘電率薄膜と、この高誘電率薄膜上に形成された上部電極とを備えた高誘電率薄膜構造。

【請求項12】 溝部上の上部電極の一部が下部電極の下端より深く埋め込まれている請求項11に記載の高誘電率薄膜構造。

【請求項13】 溝部上の上部電極の下端が下部電極の下端と同じ深さである請求項11に記載の高誘電率薄膜構造。

【請求項14】 下部電極が厚さ100nm以上で且つ肩部の曲率半径が30nm以上に形成されている請求項11に記載の高誘電率薄膜構造。

【請求項15】 下部電極の側面および層間絶縁膜の溝部の側面が傾斜している請求項11に記載の高誘電率薄

膜構造。

【請求項16】 高誘電率薄膜が請求項1ないし請求項8のいずれかの方法により形成されている請求項11に記載の高誘電率薄膜構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜、たとえば半導体メモリーなど的高誘電率薄膜を形成する際の化学気相堆積(CVD Chemical Vapor Deposition)法における成膜方法、成膜装置及び

【0002】

【従来の技術】近年、半導体メモリーやデバイスの集積化が急速に進んでおり、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)では、3年間にビット数が4倍という急激なペースである。これはデバイスの高集積化、低消費電力化、低コスト化等の目的のためである。しかしいかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量をもたねばならない。このため、キャパシタ材料の薄膜を薄くする必要があり、それまで用いられていた $\text{SiO}_2$ では薄膜化の限界が生じた。そこで材料を変更して誘電率を上げることができれば、薄膜化と同様に容量を確保することができるため、高誘電率材料をメモリーデバイス用として利用する研究が各社で盛んに行なわれている。

【0003】このようなキャパシタ用材料に要求される性能としては、上記のように高誘電率を有する薄膜であること及びリーク電流が小さいことが最も重要である。すなわち高誘電率材料を用いる限りにおいては、出来る限り薄い膜で、かつリーク電流を最小にする必要がある。大まかな開発目標としては、一般的に $\text{SiO}_2$ 換算膜厚で0.6nm以下及び1V印加時のリーク電流密度として $2 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 以下が望ましいとされている。また、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状の物体への付き回りが良好なCVD法による成膜の可能なことが最も有利であるにもかかわらず、CVD用原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっていた。これは、主としてCVD用原料として多用されている $\beta$ -ジケトン系のジピバロイルメタン(DPM)化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。

【0004】このような状況下において、本発明者らは従来の固体原料をTHF(テトラヒドロフラン Tetrahydrofuran:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )という有機溶剤に溶解して溶液化することによって気化性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案した(特願平4-289780号)。この原料を $\text{SiO}_2$ 膜作成用などの従来からある液体原料用CVD装置に用いて高誘電率薄膜の作成をしても必ずしも良好な結果が得られないことから、液

体原料を十分に気化させて反応室に安定に供給できる液体原料用CVD装置を提案した(特願平5-100869号、特願平5-238315号)。また、Ti原料を一般によく使用されているTTIP[Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>]からBa, Sr原料と同じDPM系のチタニルジピバロイルメタナートTiO(DPM)<sub>2</sub>に変更することによりカバレッジが飛躍的に向上すること、比較的アモルファスな膜を形成しやすい成膜初期においてアニールにより初期膜を結晶化させた後、二層目の膜を堆積するという2ステップ成膜が単層膜に比して良好な表面形状および電気特性を得るのに有効であること等を提案した(特願平6-57359号)。更に、この装置に成膜時の様子を光学的に外部からモニタできるよう赤外線吸収分光装置等を具備したこと、また、この溶液気化CVD法による(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜に適した下部電極構造等を提案した(特願平6-326971号、特願平6-326972号)。

【0005】しかし、この溶液気化CVD装置を用いて高誘電率薄膜の作成をしても必ずしも安定に良好な膜質(電気特性を含む)が得られるわけではないことがわかった。図30は特願平5-238315号に示された溶液気化CVD装置の概略を示す模式図である。図において、CVDにより(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜が堆積される。21は基板、23は原料ガス輸送管、24は酸化剤供給管、31は気化器、32は反応室、41は希釈ガス管、42は希釈ガス量調整器、43は加圧管、44は液体原料容器、45は液体原料供給器、46は接続管、47は微粒化用ノズル、48は気化器の加熱ヒータ、49は気化室、50は原料ガス供給孔、51は輸送管の加熱ヒータ、52は反応室加熱機構、53は基板用加熱ヒータである。

【0006】図30に示す溶液気化CVD装置において、希釈ガスN<sub>2</sub>がその流量を希釈ガス量調整器42により調整されつつ希釈ガス管41、接続管46をフローしているがそこへ液体原料容器44内の溶液原料が加圧管43から加圧され液体原料供給器45により制御されて微粒化用ノズル47を通して供給され、気化器内の気化室49へ噴霧される。気化器内で気化された原料ガスは原料ガス供給孔50から輸送管の加熱ヒータ51により加熱された原料ガス輸送管23を通過して反応室へと供給される。そこで酸化剤と反応して基板用加熱ヒータ53により加熱された基板上に(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜を作成する。ただし、実際の装置においては図30に示す液体原料供給システム43~45がBa, Sr, Tiそれぞれに3系統備えられ、一つの気化器へと供給される。反応室内はO<sub>2</sub>雰囲気、圧力1~10 Torr、低温ほどカバレッジが良好であることから比較的低温のヒータ設定温度400~600℃で、原料流量及び成膜時間をコントロールすることにより成膜速度30Å/min程度で膜厚300Å、(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜の組

成化 (Ba + Sr) / Ti = 1.0 ねらいで成膜を行なっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を用いたCVD法で (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 膜 (以下BST膜と略称する) を成膜した場合、Ba, Sr, Tiそれぞれの原料流量を一定としても膜厚方向へのBa, Sr及びTiの不均一な組成分布が起きる。またカーボンの膜中への混入等が生じ、電気特性の不安定、誘電率の低下、リーク電流の増大、耐圧の低下といった問題が生じてくる。

【0008】Ba, Sr, Tiの不純な組成分布の問題について説明する。本溶液気化CVD装置は、Ba, Sr, Tiを含有するDPM系化合物はそれぞれ異なる容器中に蓄えられ、独立に反応容器への供給量が決められるように構成されている。また、これらの金属元素の複合酸化膜の堆積中、基板は基板支持部を抵抗加熱ヒータで加熱することにより5℃以下の精度で一定の温度に保たれるようになっている。この成膜装置を用いて、基板温度420℃にした状態でBST複合酸化膜の堆積を行い、金属元素の膜厚方向の組成分布をオージェ分光法により測定したところ、図31、図32に示すような不均一な分布が認められた。図31、32の横軸は膜を削り取るためのスパッタリング時間、縦軸は各元素の存在を示すピーク値の高さである。図31はBa, Sr, Ti固体原料Ba (DPM)<sub>2</sub>, Sr (DPM)<sub>2</sub>, TiO (DPM)<sub>2</sub> をそれぞれ有機溶剤THF (テトラヒドロフラン Tetrahydrofuran: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) に溶かした溶液の流量を一定にして例えばRu電極上に2分間CVD (Chemical Vapor Deposition) により成膜したチタン酸バリウムストロンチウム (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 膜 (以下CVD-BST膜と略す) のBa, Sr, 及びTiのAES (Auger Electron Spectroscopy) オージェ電子分析により求めた膜厚方向の組成分布図である。成膜速度が約30Å/minであり、膜の膜厚は約60Åである。ここではRu電極に近づくにつれて膜中のTiは増加、Ba, Srは減少する傾向を示している。この現象は、Ba, Sr, Tiそれぞれの原料流量が一定であるにもかかわらず起きる。図32はPt電極上に同一条件で形成したCVD-BST膜の膜厚方向の組成分布図である。

【0009】前記のような従来のCVD-BST成膜プロセスを用いた場合、下地依存性があるため基板材料によってCVD-BST膜の成膜量が異なり、また、パターニングされた表面が複数の材料で構成されている基板上においてもやはり成膜量が一種の材料で構成されている基板と異なるという問題点があった。また、ヒータ53や基板21を保持するサセプタが劣化する等により基板21の表面温度が変化し、長期間安定に成膜できな

いという問題点があった。また、原料溶液は気化器へ希釈ガスと混合されて供給するがつまり等により安定に成膜できないという問題点もあった。

【0010】また、従来の高誘電率薄膜とそれを両側から挟む電極とでなる薄膜構造では漏れ電流が大きいという問題があった。図33はPierre C. Faza n: Integrated Ferroelectrics, 1994, Vol. 4, pp. 247-256.

“Trends in the development of ULSI DRAM capacitors” に示された高誘電率薄膜を誘電体材料として用いたDRAM用スタックトキャパシタを示す断面図である。図において、1はシリコン基板、33は例えば白金でできたセルプレート、34は高誘電率膜、35は例えば白金でできたストレージノード、37は例えば二酸化ケイ素でできた層間絶縁膜、38はたとえばポリシリコンでできたストレージノードとトランジスタを電氣的に結ぶプラグである。図33に示す実際のDRAMのキャパシタの形成に高誘電率膜CVDを適用する場合、層間絶縁膜37にリソグラフィとエッチングで形成した孔にCVD法でポリシリコン膜を埋め込み、層間絶縁膜37の表面に堆積した部分を全面エッチングやあるいは化学的機械研磨法 (CMP法) で除去して形成したプラグ38の上にスパッタ法で堆積した白金膜をリソグラフィとエッチングで加工して形成した高さ200nmストレージノード35の表面全体をCVD法により厚さ30nmのBST膜34で覆い、さらに、スパッタ法で白金を堆積してセルプレート33を形成する。このようにして形成されたキャパシタにおいて、セルプレート33とストレージノード35の間に電圧を印加するとBST膜34の約200と高い比誘電率により多量の電荷がストレージノード35の上面ならびに側面に蓄積されることになる。前記のような従来の構造のキャパシタにCVD-BST膜を適用した場合、セルプレート33とストレージノード35の間に電圧を印加すると、BST膜34の厚さが30nmと通常5nm程度であるストレージノード35の肩部36の曲率半径に比べて厚いため、電界集中のためストレージノード近傍のBST膜34中に他の部分に比べて数倍大きな電界強度が発生する。このため、ストレージノードにマイナス電圧を印加した場合、ストレージノード35からのショットキー放出電流によるリーク電流は大幅に増大してしまい、電荷の保持ができない。同様の電界集中はセルプレートの下端39にも現われ、セルプレート33にマイナスの電圧を印加した場合も同様にセルプレートからのショットキー放出電流によるリーク電流は大幅に増大してしまい、電荷の保持ができないという問題点もあった。

【0011】また、BST膜34の厚さが30nmとストレージノード35の高さ200nmとくらべて無視できないほどに厚いため、セルプレート33がストレージ

ノード35の側面全体を覆うことができず、このため、ストレージノード35の側面全体をキャパシタの電極として有効に利用できていない。さらに、抜き部分のBST膜を介して隣あったストレージノードの電位が干渉を及ぼし合うという問題点も懸念される。

【0012】この発明は、膜厚方向にBa、SrおよびTiが均一な組成分布を持つ高誘電率薄膜を形成することを目的としている。また、誘電率が高く且つ漏れ電流の少ない高誘電率薄膜を形成することを目的とする。また、希釈ガスと混合されて供給される原料溶液のつまりを防止することを目的としている。また、基板の表面温度が変化しても安定に高誘電率薄膜を形成することを目的としている。また、基板表面の材料および被覆率に基づく高誘電率薄膜の形成の下地依存性を解消することを目的としている。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】この発明に係る高誘電率薄膜の形成方法は、Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのDPM化合物、SrのDPM化合物、TiのDPM化合物を夫々有機溶剤に溶かした溶液を用いてCVDにより(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>膜を形成する方法において、Ba原料流量およびSr原料流量に対するTi原料流量の相対的割合を成膜中に増加させるものである。

【0014】また、(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>膜の形成が、後の段階の成膜がBa原料流量およびSr原料流量に対するTi原料流量の相対的割合を前の段階よりも高くして行なわれる2段階を含む多段階で行なわれても良い。

【0015】また、各段階の後にアニール処理を行うようにしても良い。また、(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>膜の形成を2段階に行い、第2段階で形成した膜を610～640℃でアニール処理しても良い。

【0016】この発明に係る高誘電率薄膜の形成方法は、Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのDPM化合物、SrのDPM化合物、TiのDPM化合物を夫々有機溶剤に溶かした溶液を用いてCVDにより薄膜を形成する方法において、SrTiO<sub>3</sub>膜とBaTiO<sub>3</sub>膜の成膜を交互に繰り返すことを特徴とするものである。

【0017】この発明に係る高誘電率薄膜の形成方法は、Ba原料、Sr原料、Ti原料としてBaのDPM化合物、SrのDPM化合物、TiのDPM化合物を夫々テトラヒドロフランに溶かした原料溶液を窒素ガスとともに供給してCVDにより(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>膜を形成する方法において、窒素ガスの流れにテトラヒドロフランを加えた後にBa原料溶液、Sr原料溶液、Ti原料溶液を加えて気液混合状態として供給することを特徴とするものである。

【0018】この発明に係る高誘電率薄膜の形成方法は、2種類以上の有機金属化合物を原料としてCVDに

より金属酸化物の高誘電率薄膜を基板上に形成する方法において、前記有機金属化合物の少なくとも1種がその分解による金属酸化物の堆積が基板の表面温度に依存するものであり、金属酸化物薄膜の堆積中に基板表面温度を変化させることにより堆積膜中の金属元素の組成比を膜厚方向に変化させることを特徴とするものである。

【0019】また、有機金属化合物がBaのDPM系化合物、SrのDPM系化合物、TiのDPM系化合物であり、TiのDPM系化合物の分解による金属酸化物の堆積が基板の表面温度に依存するものであっても良い。

【0020】この発明に係る高誘電率薄膜形成方法は、異なる材質で被覆された基板上にCVDによりチタン酸バリウムストロンチウム(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>薄膜を形成する方法であって以下の(1)～(3)のステップを含むものである。

(1) Ba原料流量およびSr原料流量を一定値に保ちつつ

- a 基板表面を被覆する物質の種類と被覆率
- b 被覆物の厚さ
- c 基板の厚さ
- d 基板を加熱するヒーターの設定温度
- e Ti原料流量

をパラメータとして変化させて基板上に薄膜を堆積しその金属元素の組成比を測定する第1のステップ

(2) 実際の薄膜形成に先立って、上記(1)のa～cの値を測定し、dの値を決定し、金属元素の組成比の目標値を定め、これらに基づき上記目標値に対して必要なTi原料流量を求める第2のステップ

(3) 第2のステップで求めたTi原料流量および第1のステップで定めたBaの原料流量とSr原料流量で薄膜を形成する第3のステップ

【0021】この発明に係る高誘電率薄膜製造装置は、CVDにより基板上に薄膜の形成が行なわれる反応室と、この反応室に原料ガスを供給する原料ガス供給管と、前記反応室に酸素ガスを供給する酸素ガス供給管と、この酸素ガス供給管内に設けられ前記基板の表面温度を検出する赤外線センサとを備えるものである。

【0022】この発明に係る高誘電率薄膜構造は、半導体基板上に設けられ表面の一部に凹部を有する層間絶縁膜と、この層間絶縁膜を貫通する孔に設けられた導電性のプラグとこのプラグ上および前記層間絶縁膜上に設けられた下部電極と、この下部電極上および前記層間絶縁膜の凹部に形成された高誘電率薄膜と、この高誘電率薄膜上に形成された上部電極とを備えたものである。

【0023】また、凹部上の上部電極の一部が下部電極の下端より深く埋め込まれていても良い。

【0024】また、凹部上の上部電極の下端が下部電極の下端と同じ深さであって良い。

【0025】また、下部電極が厚さ100nm以上で且つ、肩部の曲率半径が30nm以上に形成されていても

良い。

【0026】また、下部電極の側面および層間絶縁膜の凹部の側面に傾斜を設けても良い。

【0027】また、高誘電率薄膜が請求項1ないし請求項8のいずれかの方法で形成しても良い。

【0028】

【発明の実施の形態】

実施の形態1. BST膜中のBa, Sr, Tiの不均一な元素分布の生じる原因を調べるために、Ba, SrまたはTiを含有するジピバロイルメタナートDPM系化合物の熱分解速度が温度に対してどのように変化するかを実験により明らかにした。図1はBa, SrまたはTiを含有するDPM系化合物を用いて、それぞれの金属元素の単純酸化物からなる薄膜を堆積したときの成膜速度の基板温度依存性を示したものである。Tiを含有するDPM系化合物はBa, Srを含有するDPM系化合物に比べ基板温度に対する依存性が大きく、基板温度の数℃程度のわずかな揺らぎで容易に堆積速度を変化させることが分かる。Ba, Sr, Tiを含有するDPM系化合物を同時に反応容器に導入し、それぞれの金属元素を含有する複合酸化物からなる薄膜を堆積したときの成膜速度はBa, SrまたはTiの単純酸化物の成膜速度の和であることは実験的に証明されている。この結果から、Ba, SrまたはTiを含有するDPM系化合物の熱分解特性は、互いの存在の有無によってほとんど変わらないことがわかる。つまり、Ba, Sr, Tiを含有するDPM系化合物のそれぞれについて成膜速度の安定化を図れば、複合酸化膜の膜組成の均一性向上を実現できるはずである。

【0029】図2は本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実施の形態を示す膜厚約60Åの初期CVD-BST膜のオージェ電子分光法により求めた膜厚方向の組成分布図である。ここでは図3に示すように成膜中に原料流量を時間的に変調させ、即ち、経時的にTi原料溶液流量を増加、Ba, Sr原料溶液流量を減少させることで膜厚方向の組成が均一な膜を得ている。Ruをスパッタリングして下部電極を形成する。その上に図3のように原料溶液の流量を変化させて膜厚方向に均一な組成の第1

のBST膜を形成する。このBST膜を窒素雰囲気中でアニールする。第1のBST膜上に第2のBST膜をCVDにより形成する。第2のBST膜を窒素雰囲気中でアニールし、その上にRuをスパッタリングして上部電極を形成した。第1のBST膜を初期膜と、第2のBST膜を上地膜と呼ぶ。初期膜の組成は図2に示すように膜厚方向に均一である。下部電極及び上部電極としてRuに代えてPtをスパッタリングしても良い。

【0030】上地膜形成時のBa, Sr, Ti原料溶液流量は表1に示す条件で一定であり、初期膜と上地膜全体で膜厚約240Åである。初期膜のアニール条件は640℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒、上地膜のアニール条件は625℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒である。初期膜のアニール条件としては十分に結晶化させるために630℃～650℃が適しており、上地膜は結晶化させるためにアニール処理は必要であるが温度が高すぎるとリーク電流が増大するため610℃～640℃が適している。初期膜の形成条件は、Ba, Sr, Ti原料溶液流量以外は表1と同一の条件である。表1のBa, Sr, Tiの原料溶液流量は組成比(Ba+Sr)/Ti=0.8ねらいの流量である。表1のTiの原料溶液流量を20%減らすか又はBa, Srの原料溶液流量の合計を25%増やせば、(Ba+Sr)/Ti=1.0ねらいとできる。表1のTiの原料溶液流量を33%減らすか又はBa, Srの原料溶液流量の合計を50%増やせば(Ba+Sr)/Ti=1.2ねらいとできる。このように、Ba, Sr, Tiの原料溶液流量を増減することで(Ba+Sr)/Tiの目標組成比を任意に設定できる。表1のBa(DPM)<sub>2</sub>/THF, Sr(DPM)<sub>2</sub>/THF, TiO(DPM)<sub>2</sub>/THFは、テトラヒドロフラン(THF)にバリウムジピバロイルメタナート[Ba(DPM)<sub>2</sub>]、ストロンチウムジピバロイルメタナート[Sr(DPM)<sub>2</sub>]、チタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]を溶解している溶液である。

【0031】

【表1】

原 料 流 量	Ba(DPM) <sub>2</sub> /THF (0.1mol/L) 0.04cm <sup>3</sup> /min Sr(DPM) <sub>2</sub> /THF (0.1mol/L) 0.03cm <sup>3</sup> /min TiO(DPM) <sub>2</sub> /THF(0.1mol/L) 0.5cm <sup>3</sup> /min	
キャリアガス流量	Carrier N <sub>2</sub> flow rate	200sccm
蒸 発 温 度	Vaporizer temperature	250 °C
蒸 気 圧	Vaporizer pressure	20 Torr
酸 化 剤 流 量	O <sub>2</sub> flow rate	1 slm
反 応 容 量 圧	Reactor pressure	1.5 Torr
基 板 温 度	Substrate temperature	420°C
基 板 材 質	Ru(2000Å)/SiO <sub>2</sub> (5000Å)/Si 又はPt(700Å)/SiO <sub>2</sub> (5000Å)/Si	

【0032】上記のように形成したBST膜の電気的特性を測定する。下部電極PtやRu上に形成されたBST膜は更にそのBST膜上に径1mmの上部電極PtやRuをスパッタにより形成し、図4に示すような電気回路により電気特性、即ち、リーク電流や酸化膜換算膜厚を測定する。1はSi基板、2はSiO<sub>2</sub>膜、59はセ

\*CVD-BST膜である。リーク電流の測定結果を従来例とともに表2に示す。表2より従来の初期膜の膜厚方向に分布のあるものより、本発明の初期膜の膜厚方向の組成分布が均一な膜の方が電気特性が良好であることがわかる。

【0033】

【表2】

	酸化膜換算膜厚 $t_{ox}$	リーク電流 $J_L$ (at +1.1V)
従 来 例 1	0.56nm	$8.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$
実施の形態1	0.50nm	$2.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$

【0034】実施の形態2。図5は本発明の高誘電率薄膜形成方法の他の実施の形態を示す膜断面図である。1はSi基板、2はSiO<sub>2</sub>膜、3は下部Ru電極、4は組成比  $(Ba+Sr)/Ti=1.2 \sim 1.4$  ねらいで2分間堆積した初期BST膜、5は  $(Ba+Sr)/Ti=0.6 \sim 0.8$  ねらいで6分間堆積した上地BST膜である。アモルファス化しやすい成膜初期のBST膜をアニールにより結晶化させた初期膜の上に上地膜を形成する2ステップ成膜をおこなう場合に、Ba, Srの溶液原料の合計流量のTiの溶液原料に対する割合を初期膜形成時と上地膜形成時で図6に示すように変化させることで全体の膜厚方向でBa及びSrのTiに対する※40

※組成比の和が比較的均一な膜を得ることが可能である。

図6の最初の2分間は初期膜形成時の原料流量であり、その後の6分間は上地膜形成時の原料流量である。原料流量以外の成膜条件は表1と同じであり、初期膜も  $(Ba+Sr)/Ti=0.7 \sim 0.8$  ねらいで堆積した従来例と本発明それぞれの場合に得られたCVD-BST膜の電気特性を表3に示すが、本発明が有効であることがわかる。初期膜および上地膜のアニール条件は実施の形態1と同一である。

【0035】

【表3】

	酸化膜換算膜厚 $t_{ox}$	リーク電流 $J_L$ (at +1.1V)
従 来 例 1	0.56nm	$8.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$
実施の形態2	0.52nm	$2.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$

【0036】実施の形態3。図7は本発明の高誘電率薄膜形成方法の他の実施の形態により形成したBST膜を示す膜断面図である。6は下部Pt電極、7は組成比  $(Ba+Sr)/Ti=0.9 \sim 1.1$  ねらいで堆積し

た初期BST膜、5は  $(Ba+Sr)/Ti=0.7 \sim 0.8$  ねらいで堆積した上地BST膜である。2ステップ成膜をおこなう場合に、Ba, Srの溶液原料の合計流量のTiの溶液原料に対する割合を初期膜形成時と上

地膜形成時で図8に示すように変化させることで全体の膜厚方向でBa及びSrのTiに対する組成比の和が比較的均一な膜を得ることが可能である。初期膜および上地膜のアニール条件は実施の形態1と同様である。従来の方でPt上に2分間成膜した初期膜の膜厚方向のオージェ電子分光法による組成分布を示す図32によればTiの最大ピークの位置がRu上に比べてPt電極側にありTiがPt内部へ侵入していると考えられる。そのためPt上の場合Ru上に比べて初期膜の組成はTi\*

	酸化膜換算膜厚 $t_{ox}$	リーク電流 $J_L$ (at +1.1V)
従来例 2	0.60nm	$1.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$
実施の形態 3	0.56nm	$4.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$

【0038】実施の形態4. 図9は本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実施の形態を示すPt電極上に堆積した膜断面図である。8は610～640℃で1回アニール処理された上地BST膜であり、上地膜のアニール条件は通常625℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒であり、610℃～640℃の範囲内である。その他、初期膜のアニール条件は640℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒である。溶液原料の流量は図8に示すものと同じであり、その他の成膜条件は表1に示すものと同じである。

【0039】上地膜のアニール温度と電気特性の関係を図10に示すがアニール温度625℃の電気特性が最も良好であり本発明が有効であることがわかる。また、上地膜のアニール処理を施していないCVD-BST膜の昇温脱ガスの質量分析の結果を図11に示すが、150℃近傍でCO<sub>2</sub> (m/e=44)やH<sub>2</sub>O (m/e=18)が脱ガスとして検出されることがわかる。このCO<sub>2</sub>のピーク強度と上地膜のアニール温度との関係を図12に示すが、アニール処理がBST膜に混入したカーボン等を除去する働きがあり、これを十分に除去するには625℃程度が必要であることがわかる。膜中の炭素化合物がアニールにより分解してCO<sub>2</sub>となって排出され※

	酸化膜換算膜厚 $t_{ox}$	リーク電流 $J_L$ (at +1.1V)
実施の形態 3	0.56nm	$4.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$
実施の形態 5	0.50nm	$9.5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$

【0042】実施の形態6. 図14は本発明の高誘電率薄膜形成技術の一実施例を示すPt電極上にlayer-by-layer成膜により形成した膜断面図である。12は比較的結晶化しやすいSrTiO<sub>3</sub>膜、13は比較的アモルファス化しやすいBaTiO<sub>3</sub>膜である。成膜開始から2分まで及び4分から6分までがSrTiO<sub>3</sub>膜、2分から4分及び6分から8分までがBaTiO<sub>3</sub>膜であり、これらSrTiO<sub>3</sub>膜、BaTiO<sub>3</sub> 50

\*が実施の形態1より多めに、即ち組成比(Ba+Sr)/Tiは小さめにするのが適当である。原料流量以外の成膜条件は表1と同じである。初期膜も(Ba+Sr)/Ti=0.7～0.8ねらいで堆積した従来例とこの実施の形態それぞれの場合に得られたCVD-BST膜の電気特性を表4に示すが、本発明が有効であることがわかる。

【0037】

【表4】

※ることによりリーク電流が減少すると考えられる。

【0040】実施の形態5. 図13は本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実施の形態を示すPt電極上に多段階成膜で3段階まで形成した膜断面図である。9はアニール処理が3回施された初期膜、10はアニール処理が2回施された二段目膜、11はアニール処理が1回施された三段目膜である。初期膜のアニール条件は640℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒、二段目膜、三段目膜のアニール条件は625℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒である。原料溶液流量は図8に示すものと同じであり、その他の成膜条件は表1に示すものと同じである。堆積時間は初期膜が2分間、二段目膜が3分間、三段目膜が3分間である。アニール処理が3回施されることにより、図12の625℃で残存するカーボン量がより低減される。電気特性も実施の形態3の2ステップ成膜のものと比較して表5に示すがリーク電流がより少なく有効であることがわかる。アニールを繰り返すことにより炭素が減少し、リーク電流が少なくなったと考えられる。

【0041】

【表5】

膜形成時の原料溶液流量を図15に示す。また、それぞれ膜形成後は625℃、N<sub>2</sub>雰囲気中、10秒のアニール処理を施している。その他の成膜条件は表1と同じである。

【0043】このlayer-by-layer成膜により形成されたCVD-BST膜の電気特性を実施の形態3と比較して表6に示すが、layer-by-layer成膜が有効であることがわかる。また、これは一



般にBaTiO<sub>3</sub>膜よりSrTiO<sub>3</sub>膜の方が結晶化しやすいいわれており、成膜初期にSrTiO<sub>3</sub>膜を形成することにより結晶性のよい膜が得られ、BaTiO<sub>3</sub>膜が比較的アモルファスなので粒径が小さくリーク電\*

\*流を抑制していると考えられる。アモルファスでなく柱状の結晶はリーク電流が多い。

【0044】

【表6】

	酸化膜換算膜厚 $t_{eq}$	リーク電流 $J_L(at+1.1V)$
実施の形態3	0.56nm	$4.5 \times 10^{-8} A/cm^2$
実施の形態6	0.52nm	$6.2 \times 10^{-9} A/cm^2$

【0045】実施の形態7. 図16は本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実施の形態により得られたBST膜の組成を示す概略図である。本実施の形態においては、Ba, Sr, Tiを含有するDPM系化合物のそれぞれについて、Tiを含有するDPM系化合物についてのみ基板表面での熱分解速度が温度に依存していることを利用している。このときの複合酸化物の目的組成はBa: Sr: Ti=1: 1: 2である。

【0046】この組成比は基板温度によって敏感に変化する。例えば、図1から基板温度が500℃になるとBa: Sr: Ti=1: 1: 3程度にTiの存在比が増加することがわかる。組成比の基板温度に対する依存性が大きいことから、膜堆積途中で基板温度を変化させることで、堆積膜の組成を変調できることが分かる。Ba: Sr: Ti=1: 1: 2なる組成比の薄膜の一定の深さのところTi組成比の大きな領域を形成することはBST膜の絶縁性を改善する上で効果がある。これを実現するために、上記の成膜系における組成比の基板温度に対する依存性を利用することが出来ると考えられる。

【0047】実際に実験を行った結果について示す。ウエハ加熱は赤外線を用いて行っており、溶液原料流量は図8に示すものと、その他の成膜条件は表1に示すものと同じである。この2ステップ成膜において上地膜形成の6分間のうち2分~2分30秒の30秒間赤外線加熱ヒーターの出力を増加することで基板温度を500℃とし、その後基板温度を420℃に降温して堆積することにより行った。

【0048】図16に膜中の組成比分布をオージェ電子分光法で評価した結果を示す。基板温度を420℃として堆積した部分については目的組成のBa: Sr: Ti=1: 1: 2がほぼ得られ、基板温度を高くしたところでのみTiの存在比がBa: Sr: Ti=1: 1: 3程※

※度に増加していることが分かる。図16に見られる変化は急峻で有り、組成比分布にステップ状の変調を有するようになるときにこの形成方法が有用であることが分かる。このようにBa, Sr, Tiを含有するDPM系化合物の供給において、少なくとも一つの化合物が基板表面での熱分解反応温度により律速されるような供給量で反応炉に供給されるようにしたので、基板温度を堆積途中で変えることで膜組成を容易かつ急峻に変調させることが出来る。所望の組成分布を有する複合酸化膜を堆積することが出来た。原料流量を制御するだけではこのような急峻な組成の変化は得られない。

【0049】実際に得られたCVD-BST膜の電気特性を実施の形態3と比較して表7に示すがリーク電流が低減されていることがわかる。また、上地膜の組成比と電気特性の関係を図17に示すが(Ba+Sr)/Ti比が小さくなるように溶液原料流量をコントロールした方がBaCO<sub>3</sub>やSrCO<sub>3</sub>を形成せず不純物であるC量が膜中に少なくリーク電流は低減しており、このような膜が薄くても間に挟まれているとリーク電流の小さなBST膜が得られるのであろう。

【0050】本実施の形態では、基板温度の変化を50℃としたが、図1の関係から10℃以上の変化があれば十分特性に変化が生じるような組成比の変調が期待できる。また、有機金属化合物として、Ba, SrまたはTiを含有するDPM系化合物を用いたが、それぞれの熱分解反応に相互の存在が大きな影響を及ぼさない二つ以上の有機金属化合物であれば、同様の効果が期待できる。また、Ba, SrまたはTi以外に有機金属化合物に含有される金属元素の例としてCa, Pb, Bi, Ta, Nb等を挙げることが出来る。

【0051】

【表7】

	酸化膜換算膜厚 $t_{eq}$	リーク電流 $J_L(at+1.1V)$
実施の形態3	0.56nm	$4.5 \times 10^{-8} A/cm^2$
実施の形態7	0.54nm	$2.2 \times 10^{-8} A/cm^2$

【0052】実施の形態8. 図18は基板表面に対する依存性を解消する本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実

施の形態を示す概略図である。14は気化した原料をN<sub>2</sub>ガスとともに供給するシャワーノズル、15はヒー

タ、16はヒータ温度測定用熱電対、17はウエハ表面温度測定用熱電対、18は導電性樹脂である。図18に示すようなウエハ表面温度測定用熱電対をウエハ表面に設置し、各種材料の基板上でのウエハ表面温度を図19に示す。

【0053】図19のPt (700Å) / SiO<sub>2</sub> (5000Å) / Siは、厚さ0.6mmのシリコン基板の全面に厚さ5000ÅのSiO<sub>2</sub>を形成し、更にその全面に厚さ700ÅのPt膜を形成したものである。Pt被覆率100%である。Ru (2000Å) / SiO<sub>2</sub> (5000Å) / Siは厚さ0.6mmのシリコン基板の全面に厚さ5000ÅのSiO<sub>2</sub>を形成し、更にその全面に厚さ2000ÅのRu膜を形成したものである。Ru被覆率100%である。SiO<sub>2</sub> (5000Å) / Siは、厚さ0.6mmのシリコン基板の全面に厚さ5000ÅのSiO<sub>2</sub>膜を形成したものである。Ru被覆率、Pt被覆率ともに0%である。TEG (Test Element Group) は、厚さ0.6mmのシリコン基板表面に厚さ5000ÅのSiO<sub>2</sub>を形成し、その表面の35%に厚さ700ÅのPt膜を形成したものである。

【0054】18の導電性樹脂は確実に熱電対をウエハ表面に接触させ正確なウエハ表面温度を測定するために使用している。例えば、ヒータ設定温度が510℃において、Ru上表面温度は480℃、Pt表面温度は475℃、SiO<sub>2</sub>上表面温度は430℃となった。従って、シリコン基板を被覆する各種材料によってウエハ表面温度が異なることがわかる。ウエハ表面温度に関するパラメータは、下記のa~dである。

- a シリコン基板の表面を被覆する物質の種類と被覆率
- b 被覆物の厚さ
- c シリコン基板の厚さ
- d ヒータ設定温度

【0055】a~dのパラメータが変化することによってウエハ表面温度が変化する。ウエハ表面温度が変化すると(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>膜中の金属元素の組成比(Ba+Sr)/Tiが変化する。その理由は、図1に示すように、ウエハ表面温度が変化すると、Baの酸化物やSr酸化物の堆積速度は変化しないがTi酸化物の堆積速度は大きく変化するからである。結局、シリコン基板の表面を被覆する物質の種類や被覆率が変化すると堆積膜中の金属元素の組成比(Ba+Sr)/Tiが変化する。これを防ぐには、パラメータa~dの変化に起因してウエハ表面温度が変化した場合は、ウエハ表面温度の変化による堆積速度の変化を打消すように原料流量を変化させれば良い。Ti酸化物の堆積速度はウエハ表面温度およびTi原料流量によって変化するの、一方が変化した場合に他方を調節することで堆積速度を一定に保つことができる。Ba原料流量およびSr原料流量を一定に保つという条件の下では、3種類の原料流量の

うちTi原料流量だけを金属元素組成比(Ba+Sr)/Tiに影響するパラメータとすれば良い。

【0056】結局、堆積した薄膜の金属元素組成比(Ba+Sr)/Tiに関係するパラメータは次のa~eである。ただし、Ba原料流量およびSr原料流量は一定とする。

- a 基板表面を被覆する物質の種類と被覆率
- b 被覆物の厚さ
- c 基板の厚さ
- d 基板を加熱するヒータの設定温度
- e Ti原料流量

【0057】第1ステップとして、パラメータa~eを変化させて薄膜を堆積し、その金属元素の組成比(Ba+Sr)/Tiを測定してデータを蓄積する。このとき、薄膜の堆積はBa原料流量およびSr原料流量を一定として行なわれる。蓄積したデータはテーブル化しておくことが好ましい。

【0058】第2ステップとして、実際にBST膜を形成するに際して、先ず目標とする金属元素の組成比(Ba+Sr)/Tiを決定する。また、膜を形成する基板についてパラメータa~dを測定する。そして、金属元素の組成比の目標値とパラメータa~dから、計算によりTi原料流量を求める。この計算はテーブルを利用すれば簡単に行なえる。第3ステップとして、このようにして求めたTi原料流量および第1ステップで定めたBa原料流量およびSr原料流量で膜の形成を実行すれば目標とする金属組成比を持つBST膜の形成を行うことができる。この方法によれば、シリコン基板の表面を被覆する物質の種類や被覆率が異っていても、同じ金属元素組成比のBST膜を形成できる。従って、基板表面に対する依存性を解消することができる。

【0059】例えばヒータ設定温度510℃において、SiO<sub>2</sub>上にパターニングされたRuのウエハ表面の被覆率とウエハ表面温度との関係を図20に示す。被覆率が大きいほどウエハ表面温度は被覆率に比例して高いことがわかる。そこであらかじめ測定しておいたデータ

(図19のデータを被覆率とヒータ設定温度を変えて何回も測定したもの)を基に被覆率の変化に起因するウエハ表面温度の変化を求めることが出来る。ウエハ表面温度の変化に起因するTi酸化物の堆積速度の変化が図21から求められる。図21はウエハ表面温度とTi酸化物、Ba酸化物、Sr酸化物の堆積速度との関係を示す図である。図の堆積速度はBST膜中の金属元素の組成比(Ba+Sr)/Tiと関係付けられる。図1がシリコン基板上への堆積速度を示すのに対し、図21はシリコン基板上に5000ÅのSiO<sub>2</sub>を全面に形成し、その上に2000ÅのRu膜を全面に形成したウエハの表面への堆積速度である点で異なる。図21における原料流量は表1と同一である。図21から、ウエハ表面温度が変化してもBa酸化物とSr酸化物の堆積速度はほと

んど影響されないことが理解できる。Ba 酸化物とSr 酸化物の堆積速度は、Ba 原料流量、Sr 原料流量によって変わるが、ウエハ表面温度には影響されないのである。

【0060】図22はTi 原料流量、ウエハ表面温度、金属酸化物堆積速度の関係を示す図である。この図から、ウエハ表面温度の変化が金属元素の組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  に及ぼす影響を打消すに必要なTi 原料流量が求められる。Ba 原料流量、Sr 原料流量は表1と同一である。例えば、Ru 被覆率100%、ウエハ表面温度が525℃、Ti 原料流量0.5cc/分という条件で目標とする金属元素の組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  が得られたとする。次にRu 被覆率が10% (残り90%はSiO<sub>2</sub> で被覆) のウエハでは表面温度が480℃になったとすると、Ti 原料流量が0.5cc/分のままではTi 酸化物の堆積速度が約半分になり組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  は大きく変化してしまう。そこで、Ti 原料流量を1cc/分に増やせば、Ti 酸化物の堆積速度を一定に保ち、組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  も一定に保つことができる。

【0061】以上では、パラメータa~dの変化によりウエハ表面温度が変化することを第1段階として、ウエハ表面温度の変化による影響をTi 原料流量を変化させて打消すことを第2段階として説明したが、これらは次のように1段階として理解できる。BST膜の金属元素組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  に影響を及ぼすパラメータは、Ba 原料流量とSr 原料流量とが一定であるとすれば、上述したa~eである。パラメータa~dの変化により組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  は影響を受けるが、残るパラメータeであるTi 原料流量を調節することにより、パラメータa~dの変化による影響を打消し、組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  を一定に保つことができる。一段階として理解すれば、ウエハ表面温度の測定を省略しても良いことは明らかである。勿論、ウエハ表面温度を測定し、その結果に基づいてTi 原料流量を制御するようにしても良い。

【0062】BST膜の厚さ方向の金属元素の組成比を一定に保つためには、図6や図8に示すように、Ti 原料流量を一定に保ったままBa 原料流量とSr 原料流量をステップ状に変化させれば良い。厚さ方向の金属元素の組成比を一定に保ち、且つ、ウエハ表面を被覆する物質の種類や被覆率が異なってもBST膜の金属元素の組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  を一定にするには、図6や図8におけるTi 原料流量をシフトすれば良い。Ti 原料流量のシフト量は、ウエハ表面を被覆する物質の種類や被覆率の変化による組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  の影響を打消すに必要な量であり、図22から求めることができる。

【0063】図21、図22は、表1と同様にBa 原料流量が0.04cc/分、Sr 原料流量が0.03cc

／分で一定として求めたものである。Ba 原料流量とSr 原料流量を変更して行うことも可能である。その場合は、変更したBa 原料流量、Sr 原料流量において上述のステップ1～ステップ3を行えば良い。Ba 酸化物とSr 酸化物の堆積速度は、ウエハ表面温度に関係なく夫々の原料流量に比例するので、Ba 原料流量とSr 原料流量に比例して図21、図22のBa 酸化物とSr 酸化物の堆積速度が上下にシフトする。

【0064】以上のように、Ti 原料流量を変化させることによって、PtやRuがパターニングされ下地にSiO<sub>2</sub> が露出している全面PtやRuで覆われたウエハ上とはほぼ同程度の膜組成のBST膜を得ることができる。よって、PtやRuがパターニングされ下地にSiO<sub>2</sub> が露出している全面PtやRuで覆われたウエハ上とはほぼ同程度の膜質のBST膜を得ることを可能として下地依存性を解消することができた。

【0065】実施の形態9. 図23は本発明の高誘電率薄膜形成方法の一実施の形態を示す概略図である。26はN<sub>2</sub> ガス、27はBa (DPM)<sub>2</sub> /THF混合溶液、28はSr (DPM)<sub>2</sub> /THF混合溶液、29はTiO (DPM)<sub>2</sub> /THF混合溶液、30はTHF、31は気化器、32は反応室、71は液体流量コントローラ、72は気体流量コントローラ、73は加圧弁である。

【0066】原料溶液は気化器31でスムーズに気化させるためにキャリアガスN<sub>2</sub> とともに噴霧してやらないといけない。しかし、原料溶液はN<sub>2</sub> に触れると溶剤が気化してとんでしまい、その結果、固体原料が凝固して配管内で詰まりを発生する可能性がある。そこで本発明は原料溶液とN<sub>2</sub> が直接接触する部分を無くし、まずN<sub>2</sub> のラインに溶剤THF30を導入してから次々に原料溶液27, 28, 29を導入していくことによって気液混合物を詰まることなく安定に気化器へと供給することが可能である。表1に示すBa, Sr, Ti 溶液原料流量の場合最初に導入するTHFの量はBa, Sr, Ti 溶液原料流量の合計の1/5以上が望ましいと考えられ、0.2cc/minを導入している。また、N<sub>2</sub> 量は多いほど気化器内の圧力が安定してよいが多すぎると溶液原料流量が変動してしまうので200sccmに設定している。Ba, Sr, Ti 溶液原料の導入順は特に制約はない。

【0067】N<sub>2</sub> ガス26は、原料溶液27, 28, 29およびTHF30に対してはこれを加圧して容器から引き出すためだけに使われる。Ba (DPM)<sub>2</sub> /THF溶液、Sr (DPM)<sub>2</sub> /THF溶液、TiO (DPM)<sub>2</sub> /THF溶液、THF溶液の流量は、液体流量コントローラ71によって制御される。図23の薄膜製造装置は他の実施の形態においても使用できる。他の実施の形態においては、THF30は無くても良い。

【0068】実施の形態10. 図24は本発明の高誘電

率薄膜形成装置の一実施の形態を示す概略図である。20はミキサー、21は基板、22はサセプタ、23は原料ガス供給管、24は $O_2$ ガス供給管、25は温度モニター用光ファイバーである。この光ファイバー25の先端には基板21の表面温度を検出する赤外線センサ75が設けられている。光ファイバーにより検出する部分は何のウエハも $SiO_2$ としておく。赤外線センサ75が $O_2$ 配管中に設置されているので、低温部に凝縮しやすいDPM原料もセンサの先端部に凝縮することなく安定にモニターが可能である。

【0069】すべてウエハの表面温度が光ファイバーを通して赤外線センサー75によりモニターでき、ウエハ上検知部分以外の材料がどのようなものであっても、また、どのようにパターンニングされPtやRuが $SiO_2$ 表面を占有する面積が異なっても、Ti原料流量を変化させることにより得られるBST膜組成を同じくでき下地依存性を解消することができた。Ti原料流量制御は一般的な方法で実現できる。赤外線センサー75でウエハ表面温度をモニタし、通常のフィードバック制御を行えば良い。また、ヒータやサセプタの劣化等によりウエハ表面温度が変化した場合等はすばやく検知でき、ヒータやサセプタを交換すること等により、成膜の安定度を向上させることが可能である。

【0070】実施の形態11. 図25は本発明の高誘電率薄膜構造の一実施の形態を示すキャパシタ構造断面模式図である。図において、63は例えばカバレッジ特性に優れたCVD法で堆積したルテニウムでできた上部電極(セルプレート)、64は例えばCVD法で形成されたBST膜などの高誘電率薄膜、65は例えばスパッタ法で堆積したルテニウム(Ru)でできた下部電極(ストレージノード)であり、肩部66は半径50nmの曲率で丸められており、さらに、側面は基板平面に対して垂直(90度)ではなく80度と傾斜している。67は例えば二酸化ケイ素( $SiO_2$ )でできた層間絶縁膜であり、68はカバレッジ特性の優れたCVD法で堆積したポリシリコン膜(PolySi)でできたストレージノード35とゲートトランジスタを電氣的に結ぶプラグである。プラグ68間のシリコン基板1の上にはトランジスタが形成されている。

【0071】図25に示す本発明の一実施の形態のキャパシタ構造の作製のプロセス図26a~eにおいて説明する。二酸化ケイ素でできた層間絶縁膜67にリソグラフィとエッチングで形成したコンタクト孔にカバレッジ特性の優れたCVD法でポリシリコン膜(PolySi)を埋め込み、層間絶縁膜37の表面に堆積した部分を全面エッチングやあるいは化学的機械研磨法(CMP法)で除去して、プラグ68を形成する(a)。このプラグ68の上に、スパッタ法で堆積した厚さ2000ÅのRu膜65を、100nmの酸化シリコン膜( $SiO_2$ )膜71をマスクに下地の層間絶縁膜67まで、酸素

と塩素ガスの混合気雰囲気中でプラズマエッチングする(b)。エッチング方式はマグネトロンRIE(磁場を付加した反応性イオンエッチング)であり、条件は $Cl_2 / (O_2 + Cl_2) = 7.5\%$ 、合計ガス量300sccm、反応室圧力30mTorr、rf入力250W、磁場200Gauss、このとき、エッチングレートは400Å/minであり、下地の層間絶縁膜を30秒のオーバエッチしてエッチングを止めれば、ストレージノードの側面の勾配は80°となる。この勾配は合計ガス量を変化させることにより制御可能である。また、同じエッチング装置にてArなどの不活性ガス雰囲気中プラズマによるスパッタエッチ作用により、ストレージノードの肩部66を丸める(c)。スパッタエッチの条件は、例えばAr100sccm、反応室圧力5mTorr、プラズマ入力600Wの時エッチングレートは200Å/minであり、処理時間30秒の場合、ストレージノードの肩部66の曲率半径はBST膜厚と同程度の50nmである。この曲率半径は処理時間を変化させることにより制御可能である。このように形成した高さ200nmのストレージノード35の表面全体を、CVD法により厚さ30nmのBST膜64で覆い(d)、さらに、カバレッジ特性に優れたCVD法でルテニウムを堆積してセルプレート33を形成する(e)。BST膜64は、実施の形態1~9の薄膜形成方法により作られる。

【0072】二酸化ケイ素でできた層間絶縁膜67には溝が設けられる。ストレージノードの側面は80度に傾斜している。さらにカバレッジ特性にすぐれたCVD法で高誘電率薄膜BST64とセルプレートRu63を溝部に堆積するため、セルプレート63をストレージノードの側面下端より深く埋め込むことが可能になる。このようにして形成されたキャパシタにおいて、セルプレート63とストレージノード65の間に電圧を印加すると、ストレージノードの肩部66の曲率半径が50nmとBST膜厚30nm程度に大きいことにより、図27に示す3次元電界強度シミュレーション結果が示すように電界集中が防止される。その結果、図28に示すようにリーク電流の増大を抑制できる。これは、肩部66の曲率半径が大きくなったのでBST膜の付着性が良くなったことによる。図28のS-Nはストレージノードの略である。さらに、セルプレート63の下端69の電界集中も、セルプレート63をストレージノード65の側面下端より深く埋め込むことにより、セルプレート63の下端における電界集中を防ぐことができる。同時に、セルプレート63をストレージノード65の側面下端より深く埋め込むことにより、ストレージノード63の側面全体をキャパシタの電極として有効に活用でき、電気容量を増すことができる。さらに、抜き部分のBST膜を介して隣あったストレージノードの電位が干渉を及ぼし合うという問題点も解消する。

【0073】層間絶縁膜の溝部は60度の傾斜の側面を形成するように掘り下げられている。Arなどの不活性ガスとHFの混合気雰囲気中プラズマにより酸化マスクの除去と同時に二酸化ケイ素でできた層間絶縁膜67に溝をほる。このとき、反応室圧力、ArとHFの混合比、プラズマ入力を最適化することにより、層間絶縁膜67の溝の側面の勾配を制御可能であり、この場合は、ストレージノードの側面の傾斜角度の80度よりも小さい60度である。ストレージノードの側面下端70における電界集中も層間絶縁膜67の溝の側面の勾配をストレージノードの側面の傾斜角度の80度よりも小さい60度にするにより緩和されている。

【0074】実施の形態12. 図29は本発明の高誘電率薄膜構造の他の実施の形態を示すキャパシタ構造断面模式図である。セルプレート63をストレージノードの側面下端とちょうど等しい深さまで埋め込んでいるため、セルプレートの下端69の電界集中も、ストレージノードの側面下端70における電界集中も両者とも同時に緩和されるためリーク電流の増大を抑制できる。BST膜64は実施の形態1～9の薄膜形成方法により作られる。尚、ここでは、高誘電率キャパシタの材料としてBSTを例に説明したが、PZT等他の高誘電率材料でも同様の効果が得られるのはいうまでもない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 一定のBa, Sr, Ti溶液原料を供給し基板温度を変化させて形成したBST膜のBa, Sr, TiのX線蛍光分析強度を示す図である。

【図2】 この発明の一実施の形態により形成されたBST膜の膜厚方向の組成を示す図である。

【図3】 この発明の一実施の形態で用いた原料流量を示す図である。

【図4】 BST膜の電気的特性を測定する回路の概略図である。

【図5】 この発明の一実施の形態により形成されたBST膜の断面模式図である。

【図6】 この発明の一実施の形態で用いた原料流量を示す図である。

【図7】 この発明の一実施の形態により形成されたBST膜の断面模式図である。

【図8】 この発明の幾つかの実施の形態で用いた原料流量を示す図である。

【図9】 この発明の一実施の形態により形成されたBST膜の断面模式図である。

【図10】 この発明の一実施の形態により形成したBST膜のアニール温度と電気特性との関係を示す図である。

【図11】 この発明の一実施の形態により形成したBST膜の昇温脱ガス分析を示す図である。

【図12】 この発明の一実施の形態により形成したBST膜のアニール温度とCO<sub>2</sub> ピーク強度との関係を示

す図である。

【図13】 この発明の一実施の形態により形成したBST膜の断面模式図である。

【図14】 この発明の一実施の形態により形成したBT膜とST膜の断面模式図である。

【図15】 図14の膜の形成に用いた原料流量を示す図である。

【図16】 この発明の一実施の形態で形成されたBST膜の膜厚方向の組成分布を示す図である。

【図17】 この発明の一実施の形態の土地膜の目標(Ba+Sr)/Ti比と電気的特性の関係を示す図である。

【図18】 この発明の一実施の形態におけるウエハ温度の測定を示す図である。

【図19】 この発明の一実施の形態におけるヒーター設定温度と基板表面温度との関係を示す図である。

【図20】 この発明の一実施の形態における基板表面物質の被覆率と基板表面温度との関係を示す図である。

【図21】 ウエハ表面温度を変化させて形成したBST膜のBa, Sr, TiのX線蛍光分析強度を示す図である。

【図22】 ウエハ表面温度とTi原料流量を変化させて形成したBST膜のBa, Sr, TiのX線蛍光分析強度を示す図である。

【図23】 この発明の一実施の形態で用いた薄膜製造装置の一例を示す図である。

【図24】 この発明の一実施の形態で用いた薄膜製造装置の一例を示す図である。

【図25】 この発明の一実施の形態により作製された高誘電率薄膜構造を示す図である。

【図26】 図25, 図26の高誘電率薄膜構造の製造プロセスを示す図である。

【図27】 この発明の一実施の形態により形成された高誘電率薄膜における3次元電界強度シミュレーション結果を示す図である。

【図28】 この発明の一実施の形態により形成された高誘電率薄膜の電気的特性を示す図である。

【図29】 この発明の一実施の形態により形成された高誘電率薄膜構造を示す図である。

【図30】 従来の高誘電率薄膜形成方法および形成装置を示す図である。

【図31】 従来の高誘電率薄膜形成方法によりRu上に形成したBST膜の深さ方向組成分布図である。

【図32】 従来の高誘電率薄膜形成方法によりPt上に形成したBST膜の深さ方向組成分布図である。

【図33】 従来の高誘電率薄膜構造を示す図である。

#### 【符号の説明】

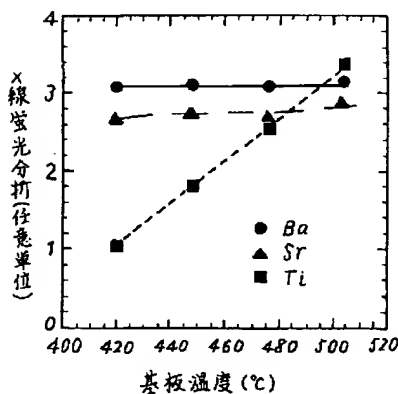
1 シリコン基板 2 SiO<sub>2</sub>膜

3 Ru電極

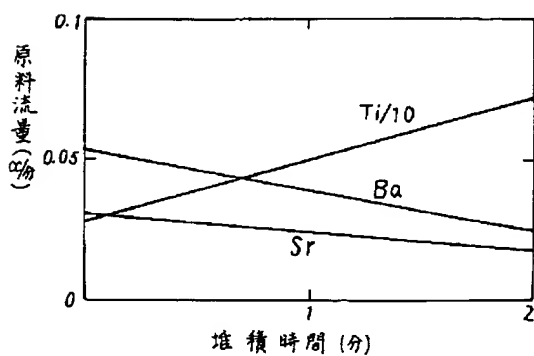
4, 7, 9 初期BST膜 5, 8 土地BST膜

6 Pt電極	25	11 三段目BST膜	26	29 TiO (DPM) <sub>2</sub> /THF	3
10 二段目BST膜				0 THF	
12 ST膜				31 気化器	32 反応室
13 BT膜	14 シャワーノズル			63 上部電極 (セルプレート)	64 高誘電率薄膜
15 ヒータ				65 下部電極 (ストレージノード)	66 ストレージノードの肩部
16, 17 熱電対	18 導電性樹脂			67 層間絶縁膜	68 プラグ
20 ミキサー				9 上部電極の下端	6
21 基板	22 サセプタ	2		70 下部電極の側面下端	71 液体流量コントローラ
3 原料ガス供給管				72 気体流量コントローラ	73 加圧弁
24 O <sub>2</sub> ガス供給管	25 光ファイバ	2 10		75 赤外線センサ	
6 N <sub>2</sub> ガス					
27 Ba (DPM) <sub>2</sub> /THF	28 Sr (D				
PM) <sub>2</sub> /THF					

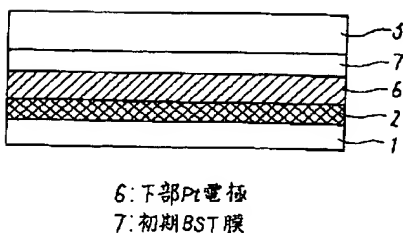
【図1】



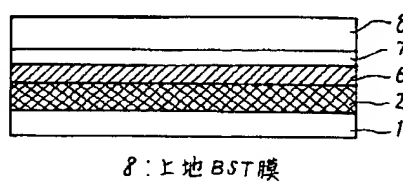
【図3】



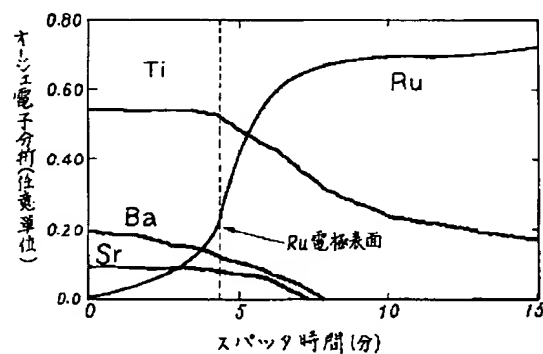
【図7】



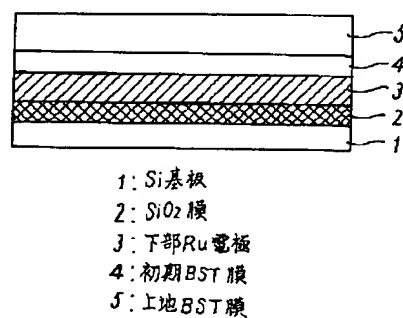
【図9】



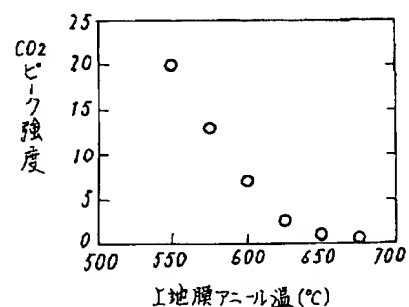
【図2】



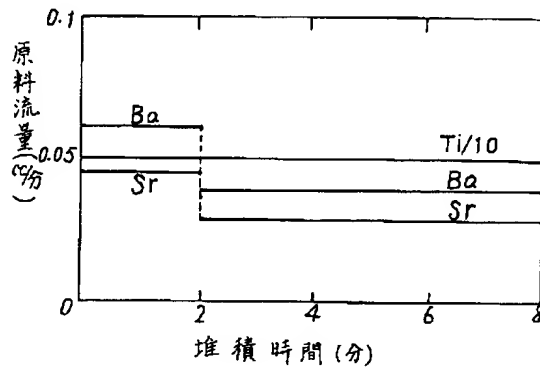
【図5】



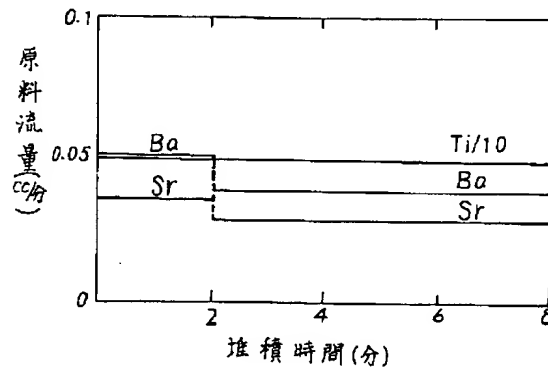
【図12】



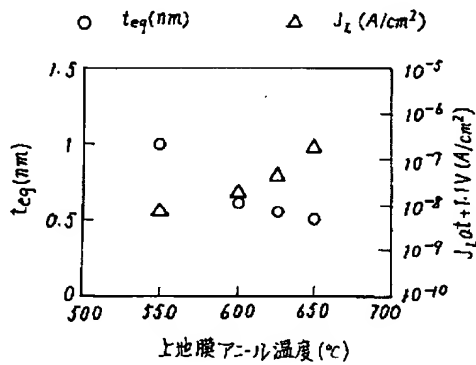
【図6】



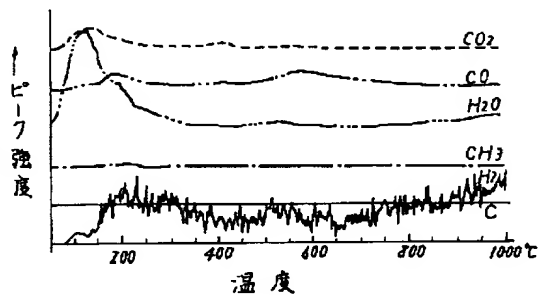
【図8】



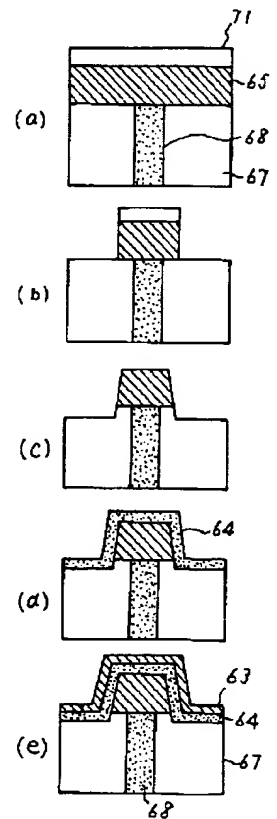
【図10】



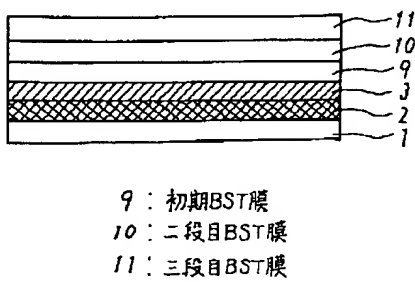
【図11】



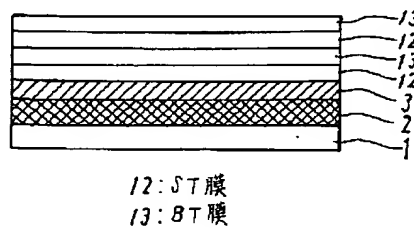
【図26】



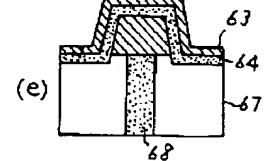
【図13】



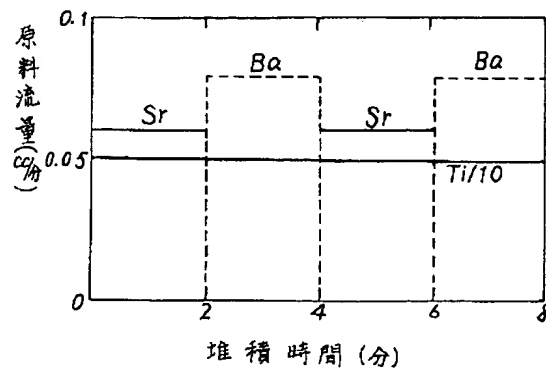
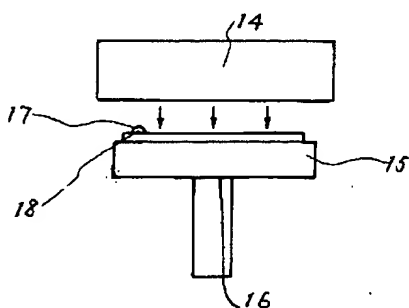
【図14】



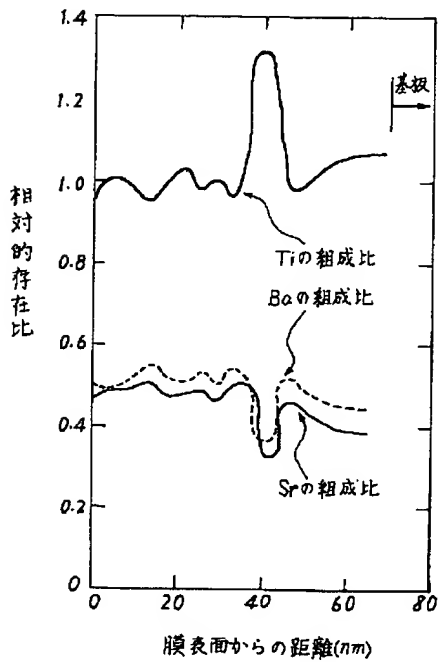
【図15】



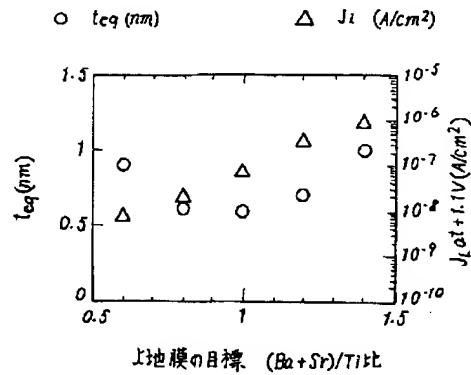
【図18】



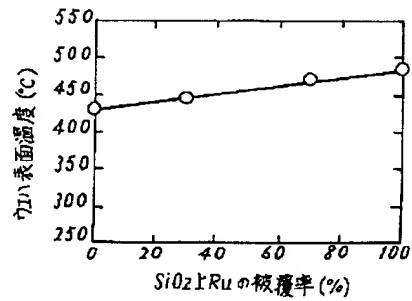
【図16】



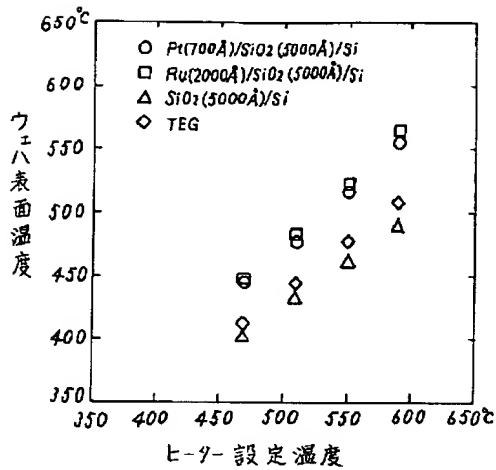
【図17】



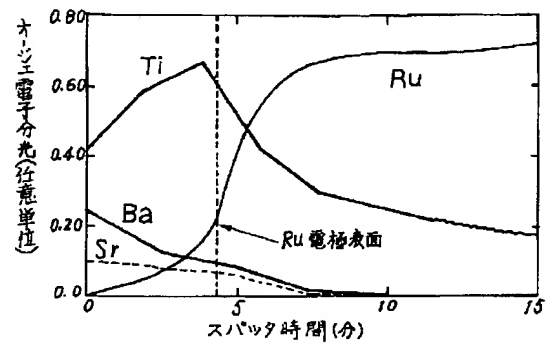
【図20】



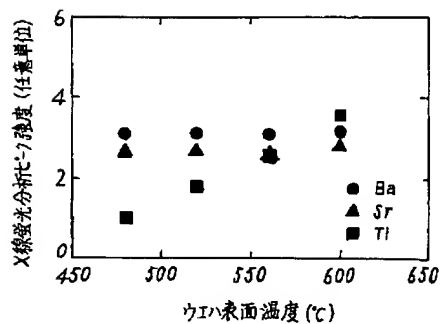
【図19】



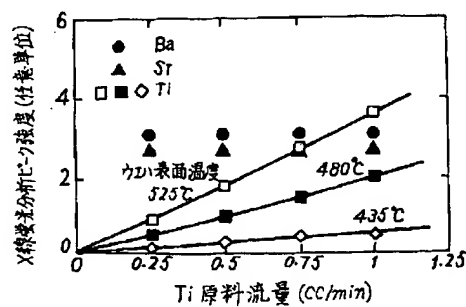
【図31】



【図21】

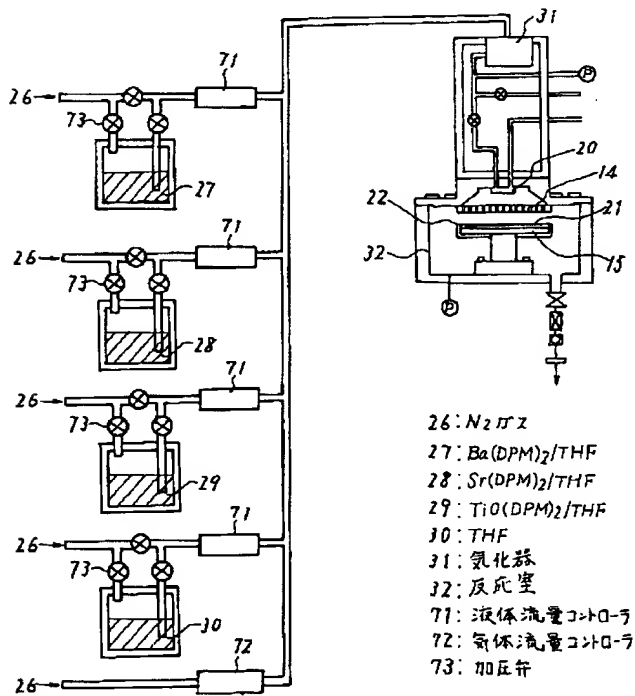


【図22】

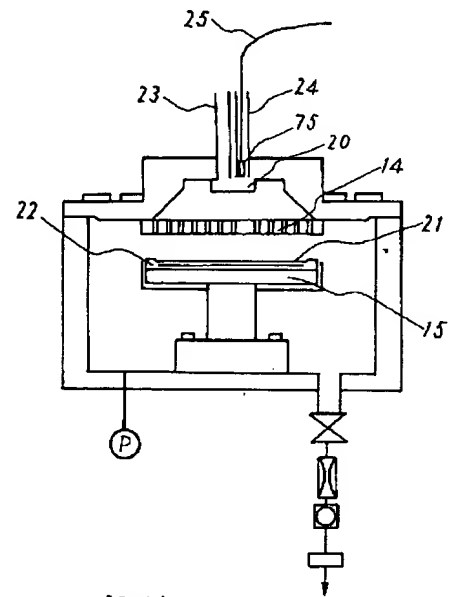




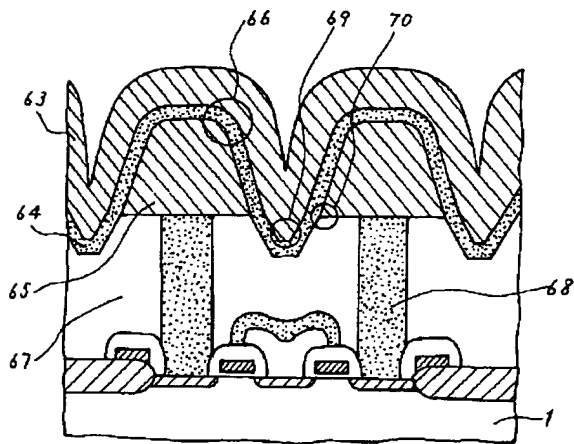
【図23】



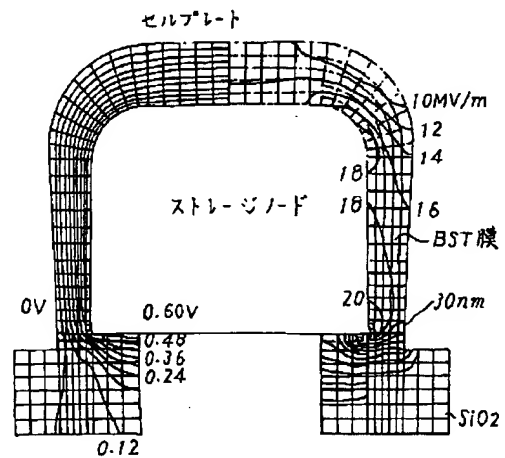
【図24】



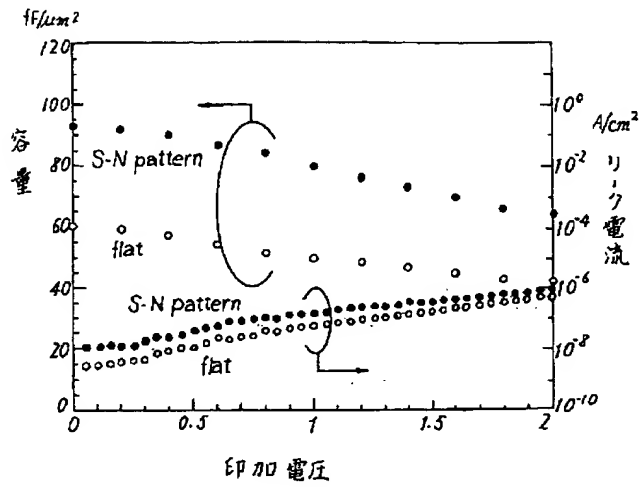
【図25】



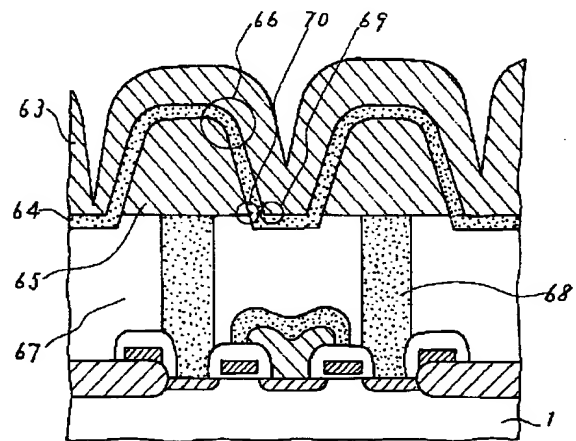
【図27】



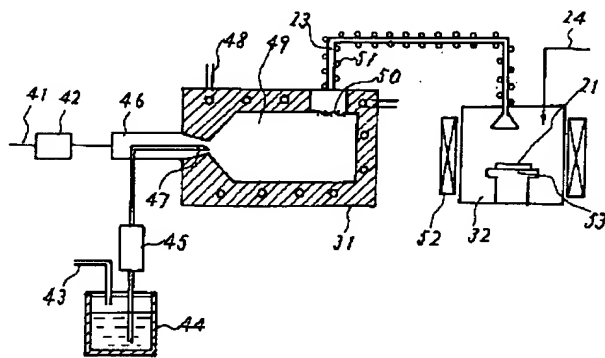
【図28】



【図29】

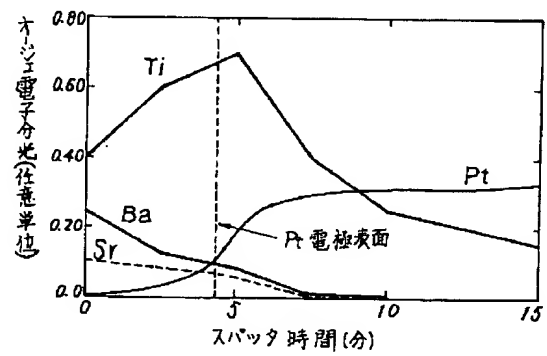


【図30】

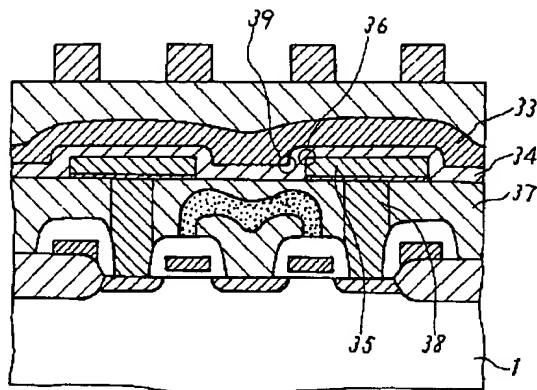


- |              |               |
|--------------|---------------|
| 41: 希釈ガス管    | 48: 酸化器の加熱ヒータ |
| 42: 希釈ガス量調整器 | 49: 酸化室       |
| 43: 加圧管      | 50: 原料ガス供給孔   |
| 44: 液体原料容器   | 51: 輸送管の加熱ヒータ |
| 45: 液体原料供給器  | 52: 反応室加熱機構   |
| 46: 接続管      | 53: 基板用加熱ヒータ  |
| 47: 微細化用ノズル  |               |

【図32】



【図33】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 L	27/04			
	21/822			

(72) 発明者 堀川 剛  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 結城 昭正  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 芝野 照夫  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内